


PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : B05D 5/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/38845 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10112 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Dezember 1999 (20.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 60 140.9 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REIHS, Karsten [DE/DE]; Suevenstrasse 9, D-50679 Köln (DE). DUFF, Daniel-Gordon [GB/DE]; Alte Landstrasse 140, D-51373 Leverkusen (DE). GONZALEZ-BLANCO, Juan [ES/DE]; Kerpener Strasse 1a, D-50937 Köln (DE). KÖHLER, Burkhard [DE/DE]; Wiesdorfer Platz 10, D-51373 Leverkusen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN ULTRAPHOBIC SURFACE BY SAND BLASTING (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ULTRAPHOBEN OBERFLÄCHE DURCH SANDSTRAHLEN (57) Abstract The invention relates to a method for producing an ultraphobic surface on metal, glass, ceramics, or plastic or on a composite which is comprised of metal and plastic and which is used as supporting material. The invention also relates to the surface obtained by using said method, and to the use of the surface. According to the method, the surface of the supporting material is roughened using a fluid jet containing solid blasting abrasives, is optionally coated with a bonding agent layer, and is subsequently provided with a hydrophobic coating. (57) Zusammenfassung Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberflächen auf Metall, Glas, Keramik oder Kunststoff oder einem Verbund aus Metall und Kunststoff als Trägermaterial sowie die danach erhaltene Oberfläche und ihre Verwendung beschrieben. Bei dem Verfahren wird die Oberfläche des Trägermaterials mit einem feste Strahlmittel enthaltenden Fluidstrahl aufgeraut, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einem hydrophoben Überzug versehen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche durch Sandstrahlen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Metall, Glas, Keramik oder Kunststoff oder einem Verbund aus Metall und Kunststoff als Trägermaterial sowie die danach erhaltene Oberfläche und ihre Verwendung beschrieben. Bei dem Verfahren wird die Oberfläche des Trägermaterials mit einem feste Strahlmittel enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einem hydrophoben Überzug versehen.

Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, dass der Kontaktwinkel eines Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deutlich mehr als 90° beträgt und dass der Abrollwinkel 10° nicht überschreitet. Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel $> 150^\circ$ und dem o.g. Abrollwinkel haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z.B. mit Wasser aber auch mit Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Verfügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, dass der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als 150° beträgt.

Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z.B.

durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel um bis 150° auf.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultraphobe Oberflächen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die einen Kontaktwinkel $\geq 150^\circ$, sowie bevorzugt einen Abrollwinkel $\leq 10^\circ$ aufweisen.

Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche geneigt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Verfahrens, das Gegenstand der Erfindung ist, zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Metall, Glas, Keramik oder Kunststoff oder einem Verbund aus Metall und Kunststoff als Trägermaterial gelöst, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Trägermaterials mit einem feste Strahlmittel enthaltenden Fluidstrahl intensiv über einen längeren Zeitraum aufgeraut wird, wobei das Strahlmittel eine Korngröße $< 200\text{ }\mu\text{m}$ aufweist, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einem hydrophoben, insbesondere einem oleophoben Überzug versehen wird.

Als Substrat im Sinne der Erfindung ist jeder Kunststoff, jedes Metall, sowie ein Verbund aus Metall und Kunststoff einsetzbar. Weitere einsetzbare Substrate (Trägermaterial) sind Keramik oder mit einem Keramiküberzug versehene beliebige Materialien, steinartige Oberflächen, sowie Glas. Das Substrat kann eine beliebige Form aufweisen.

Der Fluidstrahl kann durch beliebige Flüssigkeiten, insbesondere Wasser oder beliebige Gase, insbesondere Luft gebildet werden.

Als festes Strahlmittel kann jede dem Fachmann geläufige körnige Substanz mit hoher Härte als Zusatz zum Fluidstrahl eingesetzt werden. Vorzugsweise hat das Strahlmittel jedoch eine mittlere Korngröße $< 130 \mu\text{m}$.

Die Korngröße des Strahlmittels beträgt bevorzugt mindestens $2 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt mindestens $5 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt mindestens $20 \mu\text{m}$.

Die mit dem Sandstrahlen erzeugten Strukturen in der Oberfläche des Trägermaterials weisen Unebenheiten in der Größenordnung von $2 \mu\text{m}$ bis $500 \mu\text{m}$, insbesondere von $5 \mu\text{m}$ bis $200 \mu\text{m}$ auf.

Überraschenderweise wird der Effekt der ultraphoben Eigenschaften der behandelten Oberflächen durch den teilweisen Einbau des Strahlmittels in die Oberfläche des Trägermaterial mit bedingt.

Ebenfalls bevorzugt ist das Strahlmittel ein Metalloxidpulver, insbesondere Korund, ganz besonders bevorzugt ein rohes, d.h. unbenutztes Korund mit scharfkantigen Partikeln.

Das Substrat wird vorzugsweise mit einem Strahlgerät, das einen Fluidstrahl erzeugt und in dem Fluid und Strahlmittel gemischt werden gleichmäßig durch rasterförmiges Führen einer Strahldüse über die Substratoberfläche aufgeraut.

Vorzugsweise beträgt der Strahldruck 3 bis 7 bar und der Abstand der Strahldüse von der Substratoberfläche 1 bis 3 cm bei einem Düsendurchmesser von z.B. 1 bis 2 mm. Die Behandlungsdauer beträgt dabei insbesondere etwa 0,1 bis 10 min für eine Fläche von 1 cm^2 .

Nach dem Sandstrahlen werden die so erhaltenen Oberflächen mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Decan von größer als 90° zeigt.

Bevorzugt weist die ultraphobe Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsstoff, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung auf. Geeignet sind monomere oder polymere Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe, die eine Haftvermittlung zum Substrat herstellt und einen hydrophoben Rest aufweist. Als hydrophobe Reste kommen Alkylreste, fluorierte Alkylreste oder Siloxangruppen in Frage.

Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z.B. im Verzeichnis "Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingnische Verbindungen.

Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen

Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxylate, Alkyloamide, Ester, Aminoxide und Alkypolyglykoside. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

Bei den monomolekularen Phobierungshilfsmittel sind solche bevorzugt bei denen 1 bis 100 %, besonders bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse $M_w > 500$ bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Die polymeren Phobierungshilfsmittel können Gruppen enthalten, die eine Haftvermittlung zum Substrat bewirken und/oder Gruppen enthalten, die selbstvernetzend sind oder mit einem externen Härtner vernetzt werden können. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und Copolymerisate, Pfpopf- und Pfpopfcopolymerisate sowie statistische Copolymere sein.

Die polymeren Phobierungshilfsmittel enthalten vorzugsweise Alkylgruppen,

perfluorierte Alkylgruppen oder Siloxangruppen, (z.B. $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{---Si---O---Si---} \\ | \quad \quad | \\ \text{R} \quad \quad \text{R} \end{array}$ Einheiten

mit R = C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl).

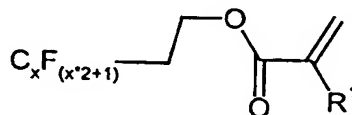
Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.

Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkyl-naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.

Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.

In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten versehene C₆-C₂₂-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

Hydrophobe Monomere, die zur Herstellung der polymeren Phobierungshilfsmittel eingesetzt werden, sind Verbindungen der Formel



wobei x eine natürliche Zahl von 6 bis 12 und

R' Wasserstoff oder Methyl ist, Stearylmethacrylat oder Behenylmethacrylat.

Monomere, die zur Einführung der Haftvermittlergruppe zum Substrat eingesetzt werden, sind z.B. Vinylphosphonsäure, Mono(hydroxyethylmethacrylat)phosphat, Vinylphenylphosphonsäure, Trimethoxyvinylsilan, Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Vinylsilatran, Diethylaminoethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid.

Monomere, die zur Einführung einer selbstvernetzenden Gruppe dienen, sind z.B. Trimethoxysilylpropylmethacrylat oder Trimethoxyvinylsilan (silanfunktionell).

Spezielle funktionelle Monomere werden eingesetzt, um eine Vernetzung der Polymerschicht zu ermöglichen.

Die Acetessigsäureestergruppe ist vernetzbar mit Di- oder Polyaminen, Di- oder Polyisocyanaten oder Di- oder Polyacrylaten (Michaeladdition). Sie sind eingeführt durch das Monomer Acetessigsäuremethacryloyloxyethylester.

Die Epoxygruppe ist vernetzbar mit Aminen oder Anhydriden. Ihre Einführung gelingt durch das Monomer Glycidylmethacrylat.

Die Isocyanatgruppe ist vernetzbar mit Di- oder Polyacetessigestern, Di- oder Polyolen, Di- oder Polyaminen oder Verbindungen mit mindestens zwei Azomethin-

gruppen. Ihre Einführung gelingt durch α,α -Dimethyl-3-isopropenyl-benzylisocyanat oder Isocyanatoethylmethacrylat.

Die Hydroxygruppe ist vernetzbar mit Di- oder Polyisocyanaten, Melaminharzen oder Harnstoffharzen. Sie kann durch Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxyethylacrylat eingeführt werden.

Die Anhydridgruppe ist vernetzbar mit Di- oder Polyolen oder Di- oder Polyaminen. Ihre Einführung gelingt mit Itacon- oder Maleinsäureanhydrid.

Zur Vernetzung können auch zwei polymere Phobierungshilfsmitteln im Gemisch oder in einem Zweischichtenauftrag eingesetzt werden, die miteinander reagierende Gruppen aufweisen.

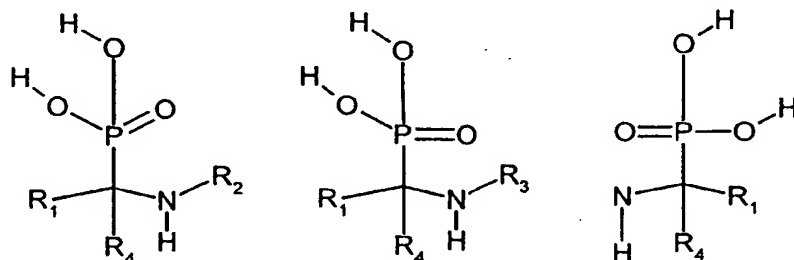
Ferner können die isocyanat-, epoxy- oder anhydridfunktionellen Polymere mit Hydroxyethylacrylat oder -methacrylat umgesetzt werden. Die resultierenden (Meth)-acrylatfunktionellen Harze sind radikalisch (photochemisch, durch Elektronenstrahlen oder Radikalstarter) vernetzbar.

Den polymeren Phobierungshilfsmitteln können bei der Herstellung 0 - 50 Gew.-% von Monomeren zugesetzt werden, die weder haftvermittelnd, hydrophob oder vernetzend sind. Beispiele hierfür sind Styrol, Methylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Methylacrylat oder Ethylacrylat.

Die Herstellung der polymeren Phobierungshilfsmittel erfolgt vorzugsweise durch radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Initiators (Peroxy- oder Azoverbindung) in einem Lösungsmittel. Für perfluoralkylgruppenhaltige polymere Phobierungshilfsmittel sind Ketone, wie z.B. Butanon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, bevorzugt.

Um die Haftung des hydrophoben oder oleophoben Überzugs auf dem gesandstrahlten Substrat zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, die Oberfläche des gesandstrahlten Substrats zunächst einmal mit einer Haftvermittlerschicht zu beschichten. Zwischen der Oberfläche und dem hydrophoben oder oleophoben Überzug wird deshalb gegebenenfalls eine Haftvermittlerschicht aufgebracht. Als Haftvermittler kommt prinzipiell jede dem Fachmann geläufige Substanz in Frage, die die Bindung zwischen der Oberfläche und dem jeweiligen hydrophoben oder oleophoben Überzug erhöht. Bevorzugte Haftvermittler, z.B. für Thiole als hydrophober Überzug, sind Edelmetallschichten z.B. aus Au, Pt oder Ag oder solche aus GaAs, insbesondere aus Gold. Die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht beträgt bevorzugt von 10 bis 100 nm.

Bevorzugte Haftvermittler für funktionelle polymere Phobierungshilfsmittel sind Vinylphosphonsäure, Mono(hydroxyethylmethacrylat)phosphat, Allylphosphonsäure, Allylamin, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Allylsulfid, Trimethoxyvinylsilan, Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Trimethoxysilylpropylmercaptan, Glycidylpropoxypropyltrimethoxysilan, Diethylaminoethylmethacrylat und Aminophosphonsäuren. Bevorzugt sind Aminophosphonsäuren der Formeln



wobei

R₁ und R₄ für Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl oder für C₆-C₁₀-Aryl, vorzugsweise für Wasserstoff oder Phenyl,

R₃ für C₂-C₂₂-Alkylen oder C₅-C₂₀-Cycloalkylen und

R_2 für Wasserstoff oder C_1 - C_{22} -Alkyl steht.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ultraphobe Oberflächen hergestellt werden, bei denen der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, $\geq 155^\circ$ beträgt. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen ultraphoben Oberflächen.

Diese ultraphoben Oberflächen haben unter anderem den Vorteil, dass sie selbstreinigend sind, wobei die Selbstreinigung dadurch erfolgen kann, dass die Oberfläche von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt wird. Durch die ultraphobe Oberfläche rollen die Wassertropfen auf der Oberfläche ab und Schmutzpartikel, die auf der Oberfläche nur sehr schlecht haften, lagern sich an der Oberfläche der abrollenden Tropfen ab und werden somit von der ultraphoben Oberfläche entfernt. Diese Selbstreinigung wirkt nicht nur bei Kontakt mit Wasser sondern auch mit Öl.

Für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Beansprucht werden deshalb auch die folgenden Anwendungen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen:

Mit der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche können Schiffsrümpfe beschichtet werden, um deren Reibungswiderstand zu reduzieren.

Dadurch, dass Wasser nicht auf der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche anhaftet, eignet sie sich als Rostschutzmittel für unedle Metalle beliebiger Art.

Des weiteren kann man Sanitäranlagen, insbesondere Toilettenschüsseln mit der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche versehen, um deren Verschmutzungsanfälligkeit zu reduzieren.

Eine weitere Anwendung der ultraphoben Oberfläche ist die Beschichtung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispielfhaft seien hier die Oberflächen von Wärmetauschern z.B. in Kühlschränken oder die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oberflächen eignen sich außerdem zur Anbringung an Hausfassaden, Dächern, Denkmälern, um diese selbstreinigend zu machen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphobe Oberflächen eignen sich auch insbesondere zur Beschichtung von Formkörpern die lichtdurchlässig sind. Insbesondere handelt es sich dabei um lichtdurchlässige Verglasungen von Gebäuden, Fahrzeugen, Sonnenkollektoren. Dafür wird eine dünne Schicht der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche auf den Formkörper aufgedampft.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine erfindungsgemäße ultraphobe Oberfläche.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

Eine extrudierte Polymethylmethacrylatplatte mit einer Fläche von 10x10 mm² und einer Dicke von 3 mm wurde mit einem 3-Kammer-Strahlgerät (Typenbezeichnung: Kermo 3) der Firma Renfert GmbH, D-78245 Hilzingen gesandstrahlt. Als Strahlmittel wurde Korund der Firma Renfert eingesetzt. Als Fluid für den Fluidstrahl diente Luft. Es handelte sich um ein ungebrauchtes Strahlmittel mit einem Al₂O₃-Anteil < 99,5 Gew-% und einer mittleren Korngröße von 125 µm. Als Strahldüse wurde eine Runddüse mit einem Durchmesser von 1,2 mm der Firma Renfert verwendet. Die Polymerplatte wurde mit 5 bar Strahldruck gesandstrahlt, wobei der Abstand der Runddüse von der Polymeroberfläche 1,5 cm betrug und die Strahldüse rasterförmig über die Platte geführt wurde. Die Platte wurde 1 Minute lang behandelt. Das Substrat hatte anschließend irregulär verteilte Vertiefungen und Erhebungen der Größe von 50 bis 200 µm.

Das so behandelte Substrat wurde mit einer etwa 50 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Dieses Beschichtungsverfahren entspricht dem Verfahren, das auch für die Präparation in der Elektronenmikroskopie üblich und bei Klaus Wetzig, Dietrich Schulze, "In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research", Seite 36-40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist. Diese Literaturstelle wird hiermit als Referenz eingeführt und ist somit als Teil der Offenbarung zu betrachten.

Schließlich wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Perfluoroktanthiol in α,α,α -Trifluortoluol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit α,α,α -Trifluortoluol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von $> 160^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 3^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ ab.

Beispiel 2

Eine $30 \times 30 \text{ mm}^2$ große und 2 mm dicke Titanplatte wurde wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht, hier wurde allerdings ein Strahlgut mit einer mittleren Korngröße von $90 \mu\text{m}$ verwendet. Diese aufgerauhten Platten werden in Ethanol gereinigt und an Luft getrocknet. Anschließend werden sie für 24 h in eine 0,1 %ige Lösung phosphatfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel (Lösungsmittel MIBK) getaucht und danach kurz in reinem MIBK geschwenkt und dann 20 h bei 120°C getrocknet.

Das Bindemittel wird folgendermaßen hergestellt:

I. Phosphonatfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel

Man mischt 70 g perfluoriertes Acrylat (Zonyl TA-N[®]), 25 g Acetessigsäuremethacryloyloxyethylester, 5 g einer 50 %igen wässrigen Lösung von Vinylphosphonsäure, 100 g Methyl-iso-butyl-keton, 1 g Azobisisobutyronitril und 5 g eines ethoxylierten Nonylphenols (mit 20 Ethylenoxideinheiten) und lässt die Lösung in 2 Stunden in einen auf 90°C erhitzten Kolben laufen. Man gibt 3 ml Triethylamin hinzu und lässt 6 Stunden nachrühren.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statistischen Randwinkel von $> 150^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10 \mu\text{l}$ ab.

Beispiel 3

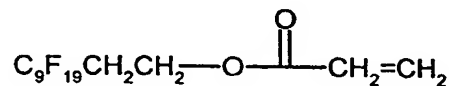
Eine 30 x 30 mm² große und 2 mm dicke Titanplatte wurde wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht, hier wurde allerdings ein Strahlgut mit einer mittleren Korngröße von 90 µm verwendet. Diese aufgerauhten Platten werden in Ethanol gereinigt und an Luft getrocknet. Anschließend werden sie für 24 h in eine 0,1 %ige Lösung silanfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel (Lösungsmittel MIBK) getaucht und danach kurz in reinem MIBK geschwenkt und dann 20 h bei 120°C getrocknet.

Das Bindemittel wird folgendermaßen hergestellt:

Man erhitzt die Mischung aus 70 g perfluoriertem Acrylat, 30 g Trimethoxysilylpropylmethacrylat, 1 g Azobisisobutyronitril und 100 g Methylbutylketon 16 h auf 65°C. Dieser Lösung werden vor der Anwendung noch 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Polymermasse Dodecylbenzolsulfonsäure, zugesetzt.

II. Silanfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel

Das perfluorierte Acrylat ist ein Acrylat mit einem fluorierten C₆-C₁₂-Rest und einer mittleren Strukturformel entsprechend:



Die Oberfläche weist für Wasser einen statistischen Randwinkel von > 150° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 µl ab.

Beispiel 4

Eine 30 x 30 mm² große und 2 mm dicke Titanplatte wurde wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgeraut, hier wurde allerdings ein Strahlgut mit einer mittleren Korngröße von 90 µm verwendet. Diese aufgerauten Platten werden in Ethanol gereinigt und an Luft getrocknet. Anschließend werden sie für 24 h in eine 0,1 %ige Lösung von Aminophosphonsäure in Butanol getaucht und danach kurz in reinem MIBK geschwenkt und dann 1 h bei 120°C getrocknet. Auf die so aufgebrachte Haftvermittlerschicht wird durch homogenes Aufsprühen mit einem Zerstäuberaufsatz für Standzylinder mit Glasschliff (Firma Görres; 2 bar N₂ Vordruck) aus ca. 20 cm Entfernung eine 0,1 %ige Lösung epoxyfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel (Lösungsmittel MIBK) aufgebracht. Die Platte wird anschließend 20 h bei 120°C getrocknet.

Die Aminophosphonsäure wird wie folgt hergestellt:

III. Aminophosphonsäure gelöst in Butanol

Die Mischung aus 11,6 g 1,6-Diaminohexan, 212 g Benzaldehyd, 500 g Butanol und 1 g phosphoriger Säure wird 8 Stunden am Wasserabscheider für leichte Lösungsmittel gekocht. Man gibt 164 g phosphorige Säure hinzu und erhitzt 2 Stunden auf 120°C.

Das Bindemittel wird folgendermaßen hergestellt:

IV. Epoxyfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel

Man erhitzt die Mischung aus 60 g perfluoriertem Acrylat, 20 g Styrol, 20 g Glycidylmethacrylat, 1 g Azobisisobutyronitril und 100 g Butanon 16 Stunden auf 65°C.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statistischen Randwinkel von $> 150^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10 \mu\text{l}$ ab.

Beispiel 5

Bei diesem Beispiel wurde eine 2 mm dicke Titanplatte genau wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht.

Das so behandelte Platte wurde 5 Stunden lang bei pH 7 in eine 1 Gew.-%ige Lösung aus Fluowet PL80 (Mischung aus perfluorierten Phosphonaten und Phosphinaten) der Firma Clariant getaucht und anschließend mit Wasser gespült und bei 60°C getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von $> 160^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 3^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10 \mu\text{l}$ ab.

Beispiel 6

Bei diesem Beispiel wurde eine 2 mm dicke Stahlplatte aus V4A-Stahl genau wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht.

Das so behandelte Platte wurde 5 Stunden lang bei pH 7 in eine 1 Gew.-%ige Lösung aus Fluowet PL80 der Firma Clariant getaucht und anschließend mit Wasser gespült und bei 60°C getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von $> 160^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 5^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10 \mu\text{l}$ ab.

Beispiel 7

Bei diesem Beispiel wurde eine 2 mm dicke Titanplatte genau wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht.

Das so behandelte Platte wurde 5 Stunden lang bei pH 7 in eine 1 Gew.-%ige Lösung aus Hoe S2746 (Mischung aus perfluorierten Phosphonaten und Phosphinaten) der Firma Clariant getaucht und anschließend mit Wasser gespült und bei 60°C getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von $> 160^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 5^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μl ab.

Beispiel 8

Bei diesem Beispiel wurde eine 2 mm dicke Titanplatte genau wie in Beispiel 1 behandelt. Auch bei diesem Beispiel weist die Oberfläche für Wasser einen statischen Randwinkel von $> 160^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 3^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μl ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Metall, Glas, Keramik oder Kunststoff oder einem Verbund aus Metall und Kunststoff als Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Trägermaterials mit einem feste Strahlmittel enthaltenden Fluidstrahl intensiv über einen längeren Zeitraum aufgeraut wird, wobei das Strahlmittel eine Korngröße $< 200 \mu\text{m}$ aufweist, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einem hydrophoben, insbesondere einem oleophoben Überzug versehen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Strahlmittel eine Korngröße $< 130 \mu\text{m}$, aufweist.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Strahlmittel ein Metalloxid, vorzugsweise Korund, besonders bevorzugt rohes Korund mit scharfkantigen Partikeln ist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial mit einem Fluidstrahl bei einem Strahldruck von 3 bis 7 bar und bei einem Abstand vom Düsenkopf zur Oberfläche von 1 bis 3 cm aufgeraut wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlungsdauer des Aufrauhs etwa von 0,1 bis 10 min / cm^2 beträgt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche nach dem Aufrauen mit einer dünnen Edelmetallschicht als Haftvermittlerschicht, bevorzugt einer Goldschicht, überzogen wird, insbesondere durch Niederschlagen einer 10 bis 100 nm dicken Schicht.

7. Ultraphobe Oberfläche erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 7.
9. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.
10. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.
11. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.
12. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als Deckschicht von transparenten Scheiben, insbesondere Glas- oder Kunststoffscheiben, insbesondere für Solarzellen, Fahrzeuge oder Gewächshäuser.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/10112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B05D05/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D C03C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	W0 87 06927 A (UNIV UTRECHT) 19 November 1987 (1987-11-19) claims 1,12 page 2, line 23 - line 24	1-5,7-12 6
X A	US 5 462 769 A (TSAI TUNG-HUNG) 31 October 1995 (1995-10-31) claims column 2, line 38 - line 49	1-5,7-12 6
X A	US 5 827 567 A (MOLITOR JOHN PETER) 27 October 1998 (1998-10-27) claim 8	1-5,7,8 6,11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2000

Date of mailing of the international search report

30/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Rosenberger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/10112

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
W0 8706927	A	19-11-1987	NL	8601225 A	01-12-1987
US 5462769	A	31-10-1995	US	5411771 A	02-05-1995
			GB	2277466 A	02-11-1994
			US	5455102 A	03-10-1995
US 5827567	A	27-10-1998	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. n. des Abz. zeichen

PCT/EP 99/10112

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B05D5/08

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B05D C03C C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	WO 87 06927 A (UNIV UTRECHT) 19. November 1987 (1987-11-19) Ansprüche 1,12 Seite 2, Zeile 23 - Zeile 24	1-5,7-12 6
X A	US 5 462 769 A (TSAI TUNG-HUNG) 31. Oktober 1995 (1995-10-31) Ansprüche Spalte 2, Zeile 38 - Zeile 49	1-5,7-12 6
X A	US 5 827 567 A (MOLITOR JOHN PETER) 27. Oktober 1998 (1998-10-27) Anspruch 8	1-5,7,8 6,11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgesetzt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. März 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10112

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 8706927	A	19-11-1987	NL	8601225 A	01-12-1987
US 5462769	A	31-10-1995	US	5411771 A	02-05-1995
			GB	2277466 A	02-11-1994
			US	5455102 A	03-10-1995
US 5827567	A	27-10-1998	KEINE		